

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 875112 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 875112

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁵)
B01D 15/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 19.11.1987

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 19.11.1987

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 20.05.1988

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

19.11.1986 US 932370

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Union Carbide Corporation, Old Ridgebury Road, Danbury, Conn., AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Nagji, Moez Mohammedali, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Nifontoff, Olaf, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Nestefaasisa tapahtuva adsorptiomenetelmä.

Adsorptionsförfarande i vätskefas.

Nestefaasiadsorptiomenetelmä
Vätskefasadsorptionsförfarande

Tämä keksintö kohdistuu yleensä adsorptioerotusmenetelmiin, ja erityisemmin adsorptioerotusmenetelmiin, jotka suoritetaan kiinteä peti -adsorptiosysteemissä, joka käsittää vähintään kaksi petiä, joissa regeneroinnin jälkeen adsorptiopetin jäähdyttämiseksi käytetty kaasui- tai nestemäinen väliaine (engl. fluid) on erilainen kuin käsiteltävä kaasui- tai nestemäinen syötettävä raaka-aine, ja jossa jäähdytysvaiheen lopussa regeneroitu peti täytetään kaasui- tai nestemäisellä jäähdytysväliaineella ja toinen peteistä täytetään syötettävällä raaka-aineella, mainitun syötettävän raaka-aineen ja jäähdytysväliaineen molempien ollessa nestefaasissa. Tällaisissa menetelmissä tyhjennys- ja täyttövaiheet, jotka tavanomaisesti suoritetaan erillisinä toimintoina, yhdistetään ja integroidaan yhdeksi korvausvaiheeksi.

Kuten tunnetun tekniikan mukaisesti on käytännössä kokeiltu, nestefaasissa ja hiukkasmaisen adsorbentin kiinteitä adsorbenttipetejä käyttäen suoritettu kokonaisprosessisykli voi käsittää niinkin monta kuin kuusi selvästi erotettavaa vaihetta, nimittäin:

- (a) yhden tai useamman komponentin adsorption raaka-aineseoksesta;
- (b) prosessoimattoman raaka-aineen petin tyhjentämisen;
- (c) petin regeneroinnin käyttäen kuumennettua kaasui- tai nestemäistä huuhteluväliainetta (engl. purge fluid);
- (d) äskettäin regeneroidun, uuteen adsorptiovaiheeseen valmiudessa olevan petin jäähdyttämisen johtamalla kaasui- tai nestemäistä jäähdytysväliainetta petiin;

(e) kaasui- tai nestemäisen jäähdytysväliaineen tyhjentämisen jäähdytetystä petistä; ja

(f) jäähdytetyn petin tyhjän tilan (engl. void space) täyttämisen tuoreella syötettävällä raaka-aineella.

Nämä vaiheet karakterisoidaan tarkemmin alla:

Adsorptiovaihe (a): Tämän vaiheen aikana nestefaasisyöttö, joka sisältää poistettavat epäpuhtaudet, kulkee laitteen läpi, joka sisältää sopivaa hiukkasmaista adsorbenttia, kuten zeoliittista molekyyliseulaa. Kun syöttö kulkee adsorbenttipetin läpi, adsorbentti pidättää selektiivisesti epäpuhtaudet (sorboidut aineet). Syöttö, joka sisältää nyt merkittävästi vähemmän epäpuhtautta, lähtee adsorptiolaitteesta tuotteena. Adsorptiovaihetta jatketaan kiinteän aikaintervallin tai kunnes epäpuhtaustasot tuotteessa ylittävät spesifikaatiot. Tänä aikana syöttö suunnataan systeemin toiseen adsorptiolaitteeseen tämän laitteen ollessa tätä ennen regeneroitu.

Raaka-aineen tyhjennysvaihe (b): Tämän tyhjennysvaiheen aikana laitteen tyhjään tilaan adsorptiovaiheen (a) lopussa jäävä syötetty raaka-aine tyhjenetään painovoiman avulla tai pumpataan ulos ja uudelleenkierrätetään syöttöön. Mikäli laite tyhjenetään hitaasti, silloin tyhjentämiseen vaadittava aika muodostaa merkittävän osan kokonaissykliajasta. Mikäli laite tyhjenetään nopeasti, silloin täytyy ottaa huomioon syötön kanssa yhdistyvän materiaalin johdosta aiheutuva virtausnopeuden lisäys sorbenttitarvetta mitoittaessa. Kummassakin tapauksessa tyhjennysvaiheen eliminointi olisi merkittävä etu nestefaasisorptiosysteemissä.

Regenerointi-kuumennusvaihe (c): Tyhjennysvaiheen (b) jälkeen kuumennettu regenerointiväliaine kulkee adsorbenttipetin läpi. Kun adsorbenttia kuumennetaan, se vapauttaa aiemmin sorboituneen aineen. Sorboitunut aine kulkee regenerointikuumennus-

väliaineeseen, joka kuljettaa sen ulos systeemistä. Kuumennusvaihetta jatketaan, kunnes suurin osa epäpuhtauksista on kuljetettu ulos adsorptiolaitteesta. Regenerointikuumennus suoritetaan tavallisesti regeneroivalla väliaineella, joka eroaa sekä tuotteesta että syötettävästä raaka-aineesta.

Regenerointi-jäähdytysvaihe (d): Tämän vaiheen aikana jäähdytysväliaine kulkee kuumen adsorptiolaitteen läpi adsorptiolaitteeseen regenerointikuumennusvaiheen lopussa jäävän lämpösisällön pois kuljettamiseksi. Jäähdytystä jatketaan kunnes lämpösisältömäärä on kuljetettu pois sorptiolaitteesta. Monissa tapauksissa jäähdytys suoritetaan muulla väliaineella kuin syötettävällä raaka-aineella. On tavanomaista tyhjentää tämä väliaine ennen etenemistä täyttövaiheeseen. Tämä lisää yhden vaiheen kokonaisprosessisykliin.

Jäähdytysväliaineen tyhjennysvaihe (e): vaihe, jossa adsorbenttipetin tyhjään tilaan regenerointi-jäähdytysvaiheen (d) lopussa jäävä jäähdytysväliaine poistetaan petistä joko painovoimavirtauksella tai pumppaamalla.

Tyhjän tilan täyttövaihe (f): Täyttövaiheen aikana joko tuotetta tai syötettävää raaka-ainetta käytetään adsorptiolaitteessa olevien tyhjätilojen täyttämiseksi ennen laitteen palauttamista takaisin toimintaan. Tämä on välttämätöntä, koska epäonnistuminen tämän tekemisessä johtaa kaksifaasivirtaukseen ja höyrylukkoon. Suuritulavuuksissa sorptiolaitteissa laitteen täyttämiseen vaadittava aika voi olla huomattava erityisesti koska usein nopeus, jolla syöttö tai tuote on käytettävissä on usein rajoitettu.

Täyttövaihetta lopetettaessa sorptiolaitte on valmis pantavaksi takaisin sorptiovaiheeseen.

Edeltävästä selityksestä on ilmeistä, että sorptiovaiheen täytyy olla kestoaltaan tarpeeksi pitkä siten, että muu(t) sorptiolaitte(-teet) voidaan tyhjentää, kuumentaa, jäähdyttää,

ja täyttää ennen niiden saattamista takaisin toimintaan. Tällaisille systeemeille sorptiomenetelmät voivat tulla estävän kalliiksi ja eivät ole kilpailukykyisiä muiden käytettävissä olevien erotusmenetelmien kanssa, koska täytyy käyttää suuria sorbenttipanoksia.

Tämä keksintö kohdistuu parannettuun sykliseen adsorptiomenetelmään, joka käsittää vaiheet:

(a) adsorptiosysteemin järjestämisen, joka käsittää vähintään ensimmäisen ja toisen kiinteän adsorbenttipetin, joka sisältää adsorbenttihiukkasia:

(b) vähintään kahden nestefaasissa olevan molekyyllilajin, joista ainakin toinen adsorboituu selektiivisesti adsorbenttihiukkasiin, muodostavan seoksen johtamisen syötettävänä raaka-aineena ensimmäiseen mainituista adsorbenttipeteistä, ja tuotteen, jolla on alempi adsorboituneiden aineosien konsentraatio kuin syötettävällä raaka-aineella, talteenottamisen petistä:

(c) raaka-aineen johtamisen lopettamisen mainittuun ensimmäiseen adsorbenttipetiin aikana, jolloin siinä oleva adsorbentti säilyttää riittävän kapasiteetin adsorboida haluttu määrä mainittuun ensimmäiseen adsorbenttipetiin jäävän syötettävän raaka-aineen molekyyllilajeista, ja mainitun nestefaasissa olevan syötettävän raaka-aineen virtauksen suuntaamisen toiseen mainituista kiinteistä adsorbenttipeteistä, jolloin mainittu toinen peti siihen syötettävän raaka-aineen johtamisen alussa sisältää tyhjätilassa erilaista nestemäistä huuhteluväliainetta kuin syötettävä raaka-aine vaiheessa (b), ja peti edullisesti on olennaisesti samassa lämpötilassa kuin mainittu ensimmäinen peti vaiheen (c) alkaessa siinä;

(d) mainitun nestemäisen huuhteluväliaineen talteenottamisen mainitun toisen petin tyhjätilasta siihen syötettävän raaka-aineen johtamisen aiheuttaman korvaavan toiminnan avulla ja mainitun korvatus nestemäisen huuhteluväliaineen johtamisen

suoraan ja edullisesti samassa suunnassa tai virtauksessa kuin vaiheessa (b) mainittuun ensimmäiseen petiin mainitun ensimmäisen petin ollessa yllämainitun vaiheen (c) alussa, jolloin mainitun ensimmäisen petin tyhjätilassa oleva syötettävä raaka-aine huuhdotaan siitä ja

(e) syötettävän raaka-aineen virtauksen jatkamisen mainittuun toiseen petiin samalla tavalla kuin (b):ssä ja olennaisesti saman koostumuksen omaavan tuotteen talteenottamisen kuin talteenotetaan vaiheessa (b).

Piirrosten lyhyt selitys

Piirrosten kuvio 1 esittää virtauskaaviota adsorptiosysteemistä, joka on sopiva tämän keksinnön käytäntöön, joka käsittää kaksi adsorbenttipetiä kytkettyinä tarkoituksenmukaisilla putkijohdoilla ja venttiileillä.

Kuvio 2 esittää samanlaista virtauskaaviota adsorptiosysteemille, joka käsittää kolme adsorptiopetiä.

Keksinnön yksityiskohtainen selitys

Tämä keksinnön mukainen menetelmä suoritetaan nestefaasissa ja käyttäen kaasui- tai nestemäistä jäähdytysväliainetta, joka on erilainen kuin käsiteltävä syötettävä raaka-aine. Niissä olosuhteissa, joissa jäähdytysväliaine on sama kuin käsiteltävä syötettävä raaka-aine, ei ole tarvetta tyhjentää syötettävän raaka-aineen jäähdytettyä adsorbenttipetiä eikä tyhjentää tällaisen syötettävän raaka-aineen petiä ennen menetelmän seuraavan adsorptiofaasin alkamista. Vaikka syötettävän raaka-aineen käsittelemisestä tuloksena oleva puhdistettu tuote on erilainen kuin syötettävä raaka-aine ja voidaan sen mukaisesti sopivasti käyttää tämän keksinnön käytännössä, suurimmat edut johtuvat menetelmästä, kun jäähdytysväliaine ei muodostu käsiteltävästä syötettävästä raaka-aineesta eikä puhdistetusta tuotteesta.

Tällä menetelmällä sopivasti käsitelty syötettävät raaka-aineet eivät ole kapeasti kriittinen tekijä, sen ollessa näiden syötettävien raaka-aineiden pääasiallinen ominaisuus, että ne ovat normaalisti nestefaasissa paineolosuhteissa, joita voidaan järkevästi määrätä adsorptiosysteemiin. Syötettävien raaka-aineiden täytyy myös sisältää aineosa, edullisesti pienempi aineosa, jonka käytetty sorbentti selektiivisesti adsorboi. Tällaisiin syötettäviin raaka-aineisiin kuuluvat hiilivetyjen seokset, joissa sorptiivinen selektiivisyys perustuu molekyylikokoon, tyydyttymättömyysasteeseen tai haihtuvuusasteeseen. Selektiivisesti adsorboituinut epäpuhtaus voi olla muu kuin hiilivety, kuten vesi, alkoholit, sulfidit, tyypeä sisältävät yhdisteet ja organometallit. On havaittu, että menetelmä on erittäin edullinen metanolin poistamiseksi metanolin ja isobutyleenin välisessä reaktiossa muodostuneen metyyli-tert-butyylietterituotteen talteenottamiseen käytetyn tislauksolonnin raffinaatista. Alla oleva keksinnön valaisu kohdistuu tällaiseen menetelmään.

Käytettävä hiukkasmainen adsorbentti ei myöskään ole kriittinen tunnusomainen piirre. Voidaan käyttää mitä tahansa yleisesti käytetyistä kiinteistä adsorbenteista, joista mainittakoon aktivoitu alumiinioksidi, piidioksidigeeli tai zeoliittiset molekyyliseulat.

Käytettävät lämpötila- ja paineolosuhteet ovat pääosin riippuvaisia käsiteltävistä syötettävistä raaka-aineista ja käytetystä adsorbentista. Yleensä lämpötila, jossa adsorptio-huuhdeltuvaihe suoritetaan on, jos mahdollista, ympäröivä tai huoneenlämpötila, koska alemmat lämpötilat suosivat adsorptiota, mutta voidaan käyttää korkeampia tai alempia lämpötiloja. Paineolosuhteet valitaan syötettävien raaka-aineiden sekä huuhdeltu- ja jäähdytysvirtojen pitämiseksi nestefaasissa ja kaasutai nestemäisten väliaineiden poistamiseksi systeemin läpi halutuilla nopeuksilla. Aste, johon regenerointihuuhdeltuvirratt kohotetaan lämpötilaltaan on myös suuresti riippuvainen määrä-

tystä sorbentista poistetusta adsorbaatista ja myös määrätystä käytetystä sorbentista. Kaikkien näiden käyttöparametrien valikoima on hyvin adsorptio-huuhtelu-tekniikan ammattilaisten tuntema.

Keksintöä valaistaan seuraavassa tehdyllä prosessikuvauksella viittauksella piirrosten kuvion 1 virtauskaavioon: Tässä valaistussa menetelmässä käsitelty syötettävä raaka-aine on ylite-effluentti tislaustornista kokonaisprosessissa metyyli-tert-butyylietterin (MTBE) valmistamiseksi. Tämä ylite-effluentti saadaan isobutyleenin katalysoidulla reaktiolla stökiometrisen ylimäärän nestefaasissa lämpötilassa n. 65...90 °C olevaa metanolia kanssa. Isobutyleenilähtöaine johdetaan reaktoriin seoksena muiden C₄-hiilivetyjen kanssa, mukaan lukien 1-buteeni, cis- ja trans-buteeni, butadieeni, isobutaani ja n-butaani. Isobutyleeni muodostaa n. 10 mol-% C₄-hiilivetyseoksesta, ja on ainoa C₄-aineosa, joka reagoi metanolin kanssa näissä olosuhteissa. Metanolin moolisuhde isobutyleeniin on n. 2:1...10:1. Effluentti reaktorista käsittää MTBE-tuotteen, reagoimattoman metanolin, reagoimattomat C₄:t ja pienistä jäämämääriin dimetyylieetteriä ja muita reaktiosivutuotteita. Tämä effluentti johdetaan tislauksyksikköön, jossa MTBE-tuote talteenotetaan alitteesta. Ylite-effluentti tislaustornista käsittää n. 0,5...4,0 til-% reagoimatonta metanolia, reagoimattomia C₄-hiilivetyjä, 200...400 ppm (til) dimetyylieetteriä ja muita haihtuvia tuotteita, ja tämän jälkeen siihen viitataan syötettävänä raaka-aineena. Tämän valaistun menetelmän toiminnassa kokonaissykli vaatii 160 minuuttia, se on, aikaväli, joka vaaditaan adsorptio-huuhteluvaiheen alkamisesta yhdessä adsorbenttipeteistä seuraavan adsorptio-erotusvaiheen alkuun samassa petissä. Viittauksella piirroksen syötettävä raaka-aine tulee sisään systeemiin linjan 10 läpi nestefaasissa lämpötilassa n. 50 °C ja paineessa n. 150 psia (n. 10,3 bar). Syötettävä raaka-aine kulkee venttiilin 12 ja linjan 14 läpi adsorbenttipetiin 16, joka sisältää zeoliittista molekyyli-seula-adsorbenttia, jolla on kapasiteetti adsorboida metanolia. Edullinen adsorbentti tähän tarkoitukseen on kau-

pallinen zeoliitti, joka tunnetaan laajasti zeoliitti X:nä. On yllättävästi havaittu, että silikageeli osoittaa poikkeuksellista suorituskkyä adsorbenttina tämän keksinnön mukaisissa nestefaasiprosesseissa ja, sen mukaisesti, on myös edullinen adsorbentti. Lämpötila adsorbenttipetin 16 sisällä on lähtölämpötilassa n. 50 °C. Välittömästi ennen syötettävän raaka-aineen johtamista petiin 16, peti sisältää yhden petitilavuuden nestemäistä regenerointijäähdytysväliainetta seurauksena petin 16 välittömästi ennen tapahtuneesta regeneroinnista. Tämä regenerointijäähdytysväliaine on osa samaa C₄-hiilivetyseosta, joka yhdessä metanolin kanssa syötetään ylävirranpuoleiseen MTBE-reaktoriin. Petiregenerointimenettely selitetään alempana suhteessa adsorbenttipetiin 18. Syötettävän raaka-aineen virtaus petiin 16 jatkuu 80 minuutin kokonaisajanjakson, jona aikana metanoli adsorboituu selektiivisesti ja pidetään petissä. Ensimmäiset kolmekymmentä minuuttia tästä ajanjaksosta effluentti petistä 16 on pääasiallisesti regenerointijäähdytysväliainetta, joka täytti petin välittömästi ennen syötettävän raaka-aineen virtauksen aloittamista siihen. Tämän kolmikymmenminuuttisen ajanjakson ajan regenerointiväliaine-effluentti kulkee linjan 20, venttiilin 22, linjojen 24 ja 26, venttiilin 28 ja linjan 30 läpi petin 18 alaosaan. Sen jälkeen jäljelle jääneet viisikymmentä minuuttia edellä mainitusta syötettävän raaka-aineen kahdeksankymmenen minuutin virtausjaksosta petiin 16, effluentti linjan 20 läpi on olennaisesti metanolivapaa C₄-hiilivetytuote ja kulkee venttiilin 32 ja linjan 34 molempien läpi ulos systeemistä lisäkäsittelyä, kuten dimetyylieetteripoistoa, varten.

Syötettävän raaka-aineen kulun alussa petiin 16, peti 18 on päättänyt adsorptio-huuhteluvaiheen lukuunottamatta, että siihen jää petin tyhjään tilaan noin yksi petitilavuus syötettävää raaka-ainetta. Syötettävän raaka-aineen virtaus petiin 18 on päättynyt pisteessä, jossa siinä oleva adsorbentti säilyttää riittävän kapasiteetin adsorboida tyhjässä tilassa läsnäolevan syötettävän raaka-aineen määrä metanolia. Tavanomaisessa käytännössä tämä syötettävän raaka-aineen petitilavuus

tyhjennettäisiin petistä käyttäen erillistä tyhjennysvaihetta, ja sen jälkeen petiregenerointi voisi alkaa. Tässä menetelmässä tyhjennysvaihe kuitenkin vältetään käyttämällä tyhjän tilan petitilavuus regenerointijäähdytysväliainetta, joka on tänä aikana effluentti petistä 16, petitilavuuden syötettävää raaka-ainetta petissä 18 pakottamiseksi ylöspäin yli siinä olevan kulumattoman adsorbentin ja ulos petistä 18 metanolivapaana tuote-effluenttina. Tällainen C₄-hiilivetyjen tuotevirta kulkee petistä 18 linjan 36, venttiilin 38 ja linjan 34 läpi. Tämä korvausvaihe vaatii kolmekymmentä minuuttia ja sen jälkeen seuraavat viisikymmentä minuuttia petiä 18 regeneroidaan vastavirtaisesti kuumennetun nestemäisen C₄-hiilivetyvirran johtamisella, joka kuten aiemmin on pantu merkille, on osa samaa C₄-hiilivetyvirtaa, joka syötetään MTBE-reaktoriin yhdessä metanolin kanssa. Tämä regenerointiväliaine tulee sisään piirroksen mukaiseen systeemiin linjassa 40, ja kulkee läpi linjan 42, venttiilin 44, lämmönsiirtimen 46, jossa sen lämpötilaa nostetaan jonkin verran ristisiirrolla kuumen petistä 18 palaavan regenerointiväliaineen kanssa, sitten läpi linjan 48 (jossa siihen lisätään uudelleenkierrätettävä desorbaatti ja huuhteluväliaine petistä 18 regeneroinnin aikana) ja höyrykuumentimen 50, jossa lämpötila nostetaan 230 °F:iin (110 °C) ja paine nostetaan 400 psia:han (n. 27,6 bar) väliainevirran pitämiseksi nestefaasissa, venttiilin 52, linjan 54, venttiilin 56 ja linjan 36 alavirranpuolelle petiin 18. Kulkiessaan petin 18 läpi regenerointiväliaine kuumentaa adsorbentin ja metanoli desorboituu ja kuljetetaan ulos petistä linjan 30, venttiilin 38, linjan 26 ja linjan 58 läpi. Virtaus linjan 58 läpi jaetaan kahdeksi virraksi -- toisen virran kulkiessa venttiilin 60, lämmönsiirtimen 46, linjan 70, jäähdyttimen 72, linjan 74 läpi sisään reaktorin syöttötasoitusrumpuun 76 (engl. reactor feed surge drum). Tässä selitetyn kokonaisprosessisyklin ensimmäisen 60 minuutin lopussa venttiili 52 on suljettu ja regenerointiväliaineen virtaus ohittaa kuumentimen 50 ja sen sijaan kulkee venttiilin 78 läpi linjaan 54. Tämä on lämmönvarastoimistoimenpide joka ottaa hyödyn tänä aikana petin 18 alaosan effluentin korkeasta lämpötilasta. Yhdistetyt

virrat linjojen 48 läpi ja pumpusta 68 ovat n. 170 °F:ssa (n. 76,7 °C) tässä pisteessä siten, että adsorbentti petin 18 yläosassa alkaa jäähtyä samalla kuumentaan regenerointiväliainetta täten tehden mahdolliseksi metanolin jatkettun strip-pauksen petin 18 alaosaan. Tätä "esijäähdytys"vaihetta jatketaan viiden minuutin ajan, jonka lopussa jäähdytysvaihe petissä 18 alkaa kuudessakymmenessäviidessä minuutissa kokonaissyklistä. Tähän tarkoitukseen regenerointiväliaineen virtaus linjan 40 läpi käännetään läpi linjan 80, venttiilin 82, linjan 84 ja sieltä läpi jäähdyttimen 72. Osa jäähdyttimestä 72 ulos tulevasta virrasta kulkee reaktoritasoitusrumpuun 76, ja jäännös kulkee venttiilin 86, linjan 88, linjan 66, pumpun 68, venttiilin 78, linjan 90, venttiilin 92 ja linjan 30 läpi petin 18 alaosaan. Kun tämä virta kulkee adsorbentin läpi, se kuumenee ja adsorbentti jäähtyy. Kuumennettu petieffluentti kulkee linjan 36, venttiilin 94, linjan 24, linjan 58, venttiilin 60 läpi ja jäähdytetään osittain lämmönsiirtimessä 46. Kulun aikana lämmönsiirtimestä 46 linjan 70 läpi, jäähdytysväliaineeseen lisätään regenerointiväliaineen virtaus linjan 84 läpi, ja yhdistettyä virtaa jäähdytetään edelleen kullalla jäähdyttimen 72 läpi. Tätä toimintaa jatketaan kokonaissyklin kahdeksanteenkymmenenteen minuuttiin asti. Seuraava kolmenkymmenen minuutin jakso on korvausvaihe petissä 18. Tätä tarkoitusta varten syötettävä raaka-ainevirtaus linjan 10 läpi suunnataan venttiilin 96, linjan 30 läpi petiin 18. Regenerointijäähdytysväliaine korvataan petistä 18 linjan 36, venttiilin 94, linjan 24, linjan 26, venttiilin 98 ja linjan 14 läpi petin 16 alaosaan, jossa se korvaa petin tyhjän tilan sisältämän syötettävän raaka-aineen ylöspäin yli kulumattoman adsorbentin petin 16 yläosassa. Effluentti petistä 16 on C₄-hiilivetytuotteet, jotka poistetaan systeemistä linjan 20, venttiilin 32 ja linjan 34 läpi. Sen jälkeen petissä 18 suoritetaan edellä selitetyllä tavalla petille 16 suoritettu viidenkymmenen minuutin adsorptiovaihe, ja viidenkymmenen minuutin regenerointi (sisältäen jäähdytyksen) suoritetaan petissä 16 edellä petille 18 selitetyllä tavalla. Kuten edellä olevasta selityksestä alan ammattilaisille heti on ilmeistä,

että tunnetun tekniikan mukaisissa menetelmissä erilliseen vaiheeseen, jossa tyhjän tilan raaka-aine tyhjennetään petistä ennen regenerointivaiheen alkamista, vaadittava aika säästetään tällä menetelmällä, jossa syötettävän raaka-aineen tyhjentäminen tulee itse asiassa päättäväksi osaksi adsorptiovaihetta. Samalla tavalla tavanomainen petin täyttövaihe, jossa regenerointiväliaine poistetaan petistä ja korvataan nestefaa-sisyötöllä, on tässä menetelmässä regenerointimenettelyn päät-tävä osa. Näin ollen sykliajat lyhenevät merkittävästi.

Tämän menetelmän käytännössä pidetään edullisena käyttää ad-sorptiosysteemiä, joka sisältää kolme adsorbenttipetiä. Tämän kaltainen prosessisuoritusmuoto valaistaan alla viittauksella piirrosten kuvioon 2. Käyttämällä samaa syötettävää raaka-ainetta kuin edellä on selitetty yhteydessä kaksipetisysteemin käyttöön, metanolia sisältävä C₄- ja C₅-raffinaatti kulkee systeemiin linjan 11, venttiilin 13 ja linjan 15 läpi petiin 17, joka on parhaillaan adsorptio-huuhteluvaiheessa. Samaan aikaan peti 19 läpikäy regenerointivaiheen kuumennusfaasia ja peti 21 läpikäy petin jäähtytystä valmistautumisessa uuden adsorptio-regenerointisyklin alkamiseen. Kulun aikana petin 17 läpi, syötettävän raaka-aineen metanoli adsorboituu ja tuote-hiilivetyvirta kulkee petistä 17 läpi linjan 23, venttiilin 25, linjan 27 ja lähtee systeemistä linjan 29 kautta. Saman-aikaisesti petiä 21, joka on alunperin lämpötilassa n. 250 °F (n. 121,1 °C), jäähdytetään hiilivety-MTBE-reaktorisyötön ku-lulla sen läpi, tällaisen syötön tullessa systeemiin linjan 31 läpi ja kulkiessa venttiilin 33, linjan 35, venttiilin 37 ja linjan 39 läpi petin 21 alaosaan. Petin 21 adsorbentin jääh-dyttämisen lisäksi alaosaan sisääntuleva kylmä hiilivetyreak-torisyöttö korvaa edellisen kuumennusfaasin lopussa siihen jäljelle jäävän kuuman hiilivetyreaktorisyötön. Hiilivetyeff-luentti petistä 21 kulkee venttiilin 41 ja linjan 43 läpi ja on alunperin lämpötilassa n. 220...245 °F (n. 104,4...118,3 °C). Tämän effluentin virtaus jatkuu kuumentimeen 45, jossa lämpötila nostetaan uudestaan 250 °F:iin (n. 121,1 °C:een) ja siitä linjan 47 ja venttiilin 49 läpi petin 19 alaosaan. Pe-

ti 19 on juuri tätä ennen läpikäynyt adsorptio-korvausvaiheen ja on täytetty kylmällä reaktorisytöllä aikana, jolloin effluentin johtaminen petistä 21 alkaa. 250 °F:sen (n. 121,1 °C:sen) virran kulku petiin 19 samanaikaisesti alkaa kuumentaa adsorbenttia petissä 19 ja korvaa kylmän venttiiliin 51 läpi petistä 19 lähtevän hiilivetyreaktorisyötön ja kulkee linjan 53 läpi ja jaetaan tämän jälkeen kahteen osaan, joista toinen jäähdytetään jäähdyttimessä 55 ja otetaan talteen tasoitusrummussa 57 seuraavaa kulkua varten MTBE-reaktoriin. Toinen osa kulkee pumpun 59 ja linjan 61 läpi venttiiliin 33, jossa se yhdistetään hiilivetyreaktorisyötön kanssa linjasta 31 ja syötetään petin 21 alaosaan. Edellä oleva menettely jatkuu kunnes kasvu petin 19 yläosan reaktorisytöteffluentin metanolipitoisuudessa alkaa lisääntyä. Sen jälkeen kokonaiseffluenttivirtaus petistä 19 kulkee tasoitusrumpuun eikä yhtään uudelleenkierrätetä petiin 21 pumpun 59, linjan 61, venttiiliin 33, linjan 35, venttiiliin 37 ja linjan 39 kautta. Toiminta jatkuu tällä tavalla, kunnes petin 21 ulostulolämpötila alkaa laskea, se on, jäähdytysrintama alkaa juuri lähteä petistä. Sen jälkeen sykli päätetään seuraavasti:

Viittauksella petiin 19, kuumennusvaiheen päättää hiilivetyreaktorisyötön virtaus linjan 31, venttiiliin 33, linjan 61, kuumentimen 45, linjan 47 ja venttiiliin 49 läpi petin 19 alaosaan, tämän syöttövirran ollessa lisätty kaikella linjan 53 ja pumpun 59 läpi kulkevalla uudelleenkierrätysytöllä petin 19 yläosasta. Se, uudelleenkierrätetäänkö yhtään effluenttia täten petistä 19 petin 19 alaosaan, on riippuvainen muista prosessimuuttujista.

Viittauksella peteihin 17 ja 21, systeemiin linjan 11 kautta sisääntuleva raffinaattiraaka-aine kulkee petiin 21 venttiiliin 63 ja linjan 39 läpi. Kun syötettävä raaka-aine liikkuu petin 21 läpi, sen sisältämä metanoli poistuu adsorptiolla. Näin valmistettu metanolivapaa hiilivetytuote korvaa petin tyhjässä tilassa seurauksena välittömästi edeltävästä petin jäähdytysvaiheesta (vaikkakin peti voi vielä olla melko läm-

min) läsnäolevan hiilivetyreaktorisyötön, ja tämä korvattu reaktorisyöttö lähtee petin 21 yläosasta venttiilin 41 läpi ja syötetään petin 17 alaosaan linjan 43, linjan 65, linjan 35, venttiilin 67 ja linjan 15 läpi. Tullessaan sisään petin 17 alaosaan, reaktorisyöttö korvaa petiin 17 välittömästi edeltävän adsorptiovaiheen lopussa jäljelle jäävän raffinaatin. Adsorbentin määrä petissä 17 on sellainen, että kapasiteettia jää kaiken raffinaattiin jäävän metanolin poistamiseksi, kun se korvataan petistä. Metanolivapaa hiilivetytuote lähtee petistä 17 linjan 23, venttiilin 25 ja linjan 27 läpi. Suurin osa tuotetta poistetaan systeemistä linjan 29 läpi ja osuus siitä uudelleenkierrätetään raffinaattisyöttöön linjan 69, pumpun 71 ja linjan 73 läpi. Pumpun 71 avulla korvausvaihe voidaan suorittaa aikavälillä, joka on merkittävästi lyhyempi kuin vaadittaisiin korvausvaiheen suorittamiseen ilman adsorptiotuotteen uudelleenkierrätystä. Myös, koska raffinaatin määrä (MTBE-tislausyksiköstä) voi muodostaa suhteellisen pienen osan yhdistetystä raffinaatti/tuote -uudelleenkierrätysvirrasta, korvausvaiheeseen vaadittava aika voi olla kiinteä, vaikkakin tapahtuu joitakin vaihteluita kussakin kolmesta adsorbenttipetistä korvausvaiheen aikana systeemiin linjan 11 läpi tulevan raffinaattiraaka-ainesyötön virtausnopeudessa.

Kuten edellä olevasta on ilmeistä, tämän menetelmän toiminnan merkittävä ominaisuus on helppous, jolla tuotevirtausnopeudet voidaan pitää vakioina. Tämä johtuu siitä tosiseikasta, että vielä käytettäessä kaksipetiadsorptiosysteemiä, toinen peteistä tuottaa aina tuotetta, olipa sitoutunut adsorptio-erotusvaiheeseen sinänsä tai korvausvaiheen tuloksena. Tavanomaisissa menetelmissä, jotka käsittävät tavalliset tyhjennys- ja täyttövaiheet, näin ei tavallisesti ole.

Muut edut ovat ilmeisiä alan ammattilaisille, erityisesti kun tiettyjen syötettävien raaka-aineiden ja regenerointiväliaineen erikoisuudet otetaan lukuun.

Patenttivaatimukset

1. Adsorptiomenetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää vaiheet, joissa

(a) otetaan käyttöön adsorptiosysteemi, joka käsittää vähintään ensimmäisen ja toisen adsorbenttihiukkasia sisältävän kiinteän adsorbenttipetin;

(b) johdetaan syötettävänä raaka-aineena ensimmäiseen mainituista adsorbenttipeteistä seosta, jossa on vähintään kahta nestefaasissa olevan molekyylilajia, joista vähintään toista adsorbenttihiukkaset selektiivisesti adsorboivat, ja otetaan talteen petistä tuotetta, jolla on alempi adsorboituneiden lajien konsentraatio kuin syötettävällä raaka-aineella:

(c) lopetetaan syötettävän raaka-aineen johtaminen mainittuun ensimmäiseen adsorbenttipetiin aikana, jolloin siinä oleva adsorbentti säilyttää riittävän kapasiteetin adsorboida haluttu määrä molekyylilajeista mainitun ensimmäisen adsorbenttipetin sisältämästä syötettävästä raaka-aineesta, ja suunnataan mainitun nestefaasissa olevan syötettävän raaka-aineen virtaus toiseen mainituista kiinteistä adsorbenttipeteistä, jolloin mainittu toinen peti siihen syötettävän raaka-aineen johtamisen alussa sisältää tyhjätilassa nestemäistä huuhteluväliainetta, joka on erilainen kuin syötettävä raaka-aine vaiheessa (b);

(d) otetaan talteen mainittu nestemäinen huuhteluväliaine mainitun toisen petin tyhjätilasta korvauksella, joka johtuu syötettävän raaka-aineen kuljettamisesta siihen, ja johdetaan mainittu korvattu nestemäinen huuhteluväliaine suoraan mainittuun ensimmäiseen adsorbenttipetiin mainitun ensimmäisen petin toimiessa yllä esitetyn vaiheen (c) alussa, jolloin syötettävä raaka-aine mainitun ensimmäisen petin tyhjätilassa huuhtoutuu siitä, ja

(e) jatketaan syötettävän raaka-aineen virtausta mainittuun toiseen petiin samalla tavalla kuin (b):ssä ja otetaan talteen olennaisesti saman koostumuksen omaavaa tuotetta kuin talteen-otetaan vaiheessa (b).

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että adsorbentti ensimmäisissä ja toisissa kiinteissä adsorbenttipeteissä on zeoliittinen molekyyliseula.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että adsorbentti ensimmäisissä ja toisissa kiinteissä adsorbenttipeteissä on silikageeli.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheen (d) nestemäisen huuhteluväliaineen korvaus suoritetaan käyttämällä osaa vaiheen (b) nestemäisestä tuotteesta yhdistelmänä syötettävän raaka-aineen kanssa.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa (a) adsorptiosysteemi käsittää kolme adsorptiopetiä.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa (d) korvatus nestemäisen huuhteluväliaineen virtaus mainitun toisen petin tyhjästä tilasta mainittuun ensimmäiseen petiin on samassa suunnassa kuin virtaus vaiheessa (b).

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syötettävä raaka-aine käsittää vähintään yhden normaalihiilivedyn, jossa on neljä hiiliatomia, seoksen alkanolin kanssa, jossa on yhdestä viiteen hiiliatomia, ja huuhteluväliaine on hiilivetyjen seos.

8. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkanoli on metanoli.

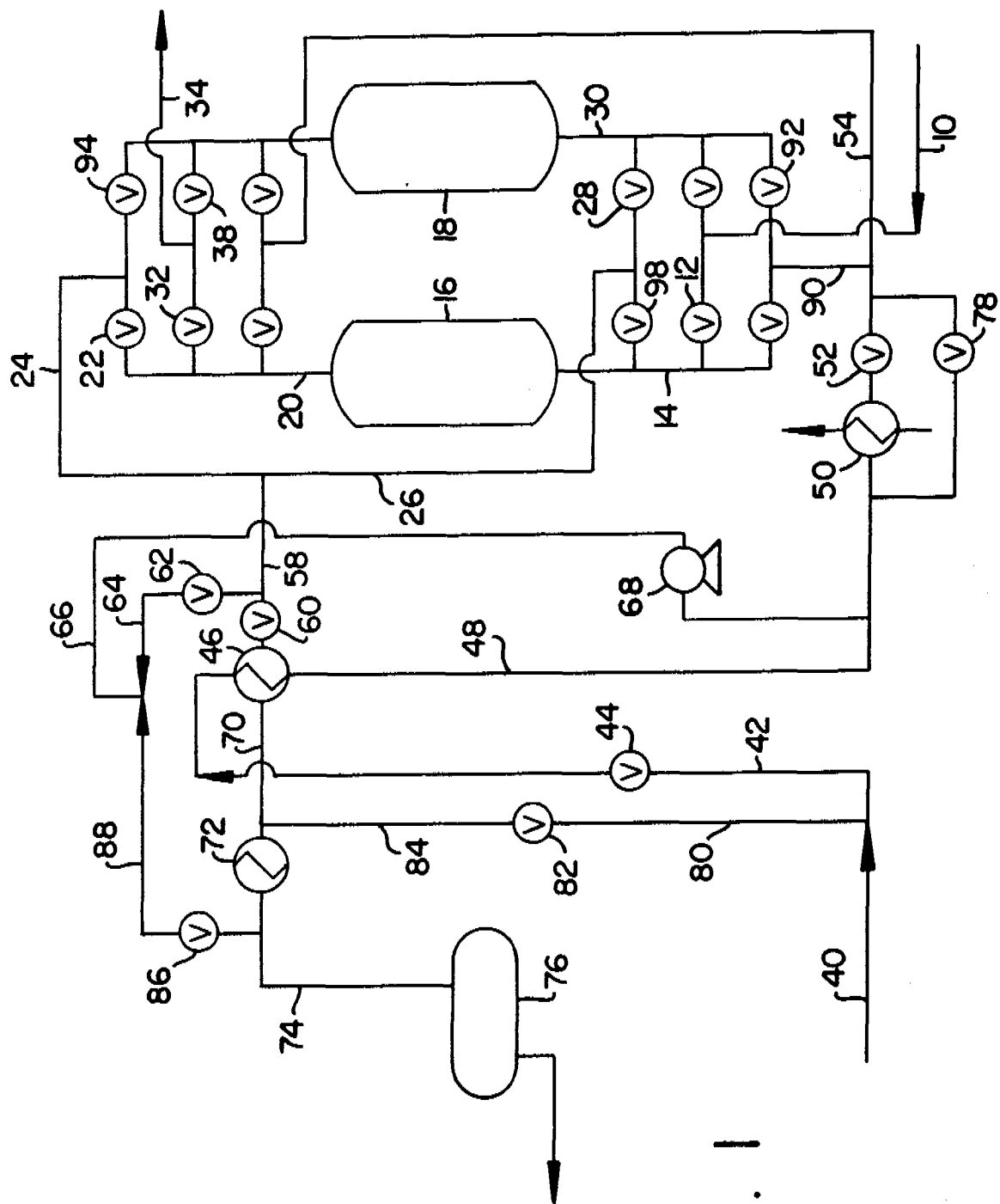
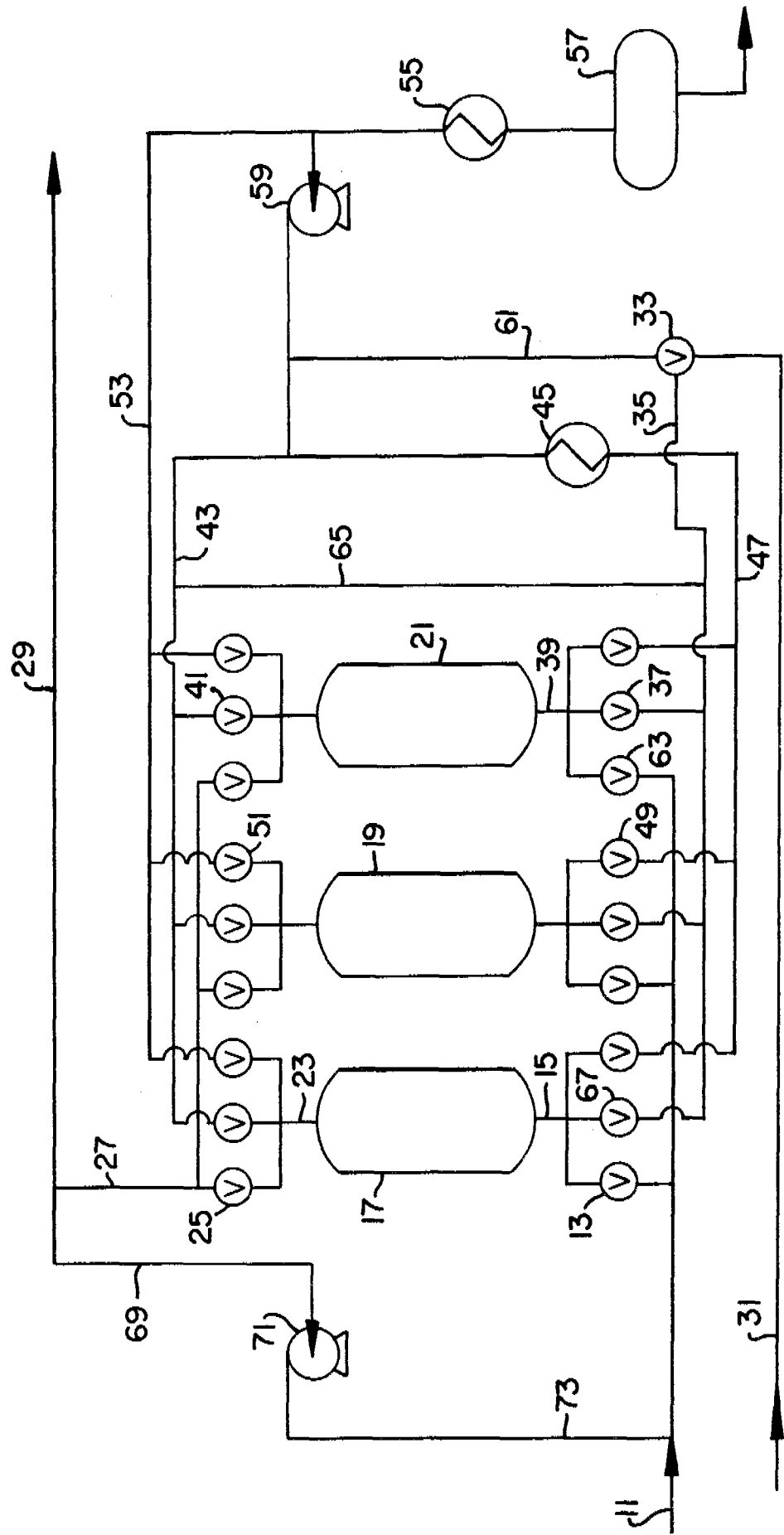


FIG. 1

FIG. 2



TUTKIMUSRAPORTTI

KÄÄNNÄ!